

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (J P) (19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) 【公報種別】 特許公報 (B 2) (12) [Kind of Document] Patent disclosure (B2)

(11) 【公告番号】 特公平 6 - 2 3 1 2 1 (11) [Examined Publication Number] Japan Examined Patent Publication Hei 6 - 2 3 1 2 1

(24) (44) 【公告日】 平成 6 年 (1 9 9 4) 3 月 3 0 日 (24) (44) [Examined Publication Date] 1994 (1994) March 30 days

(54) 【発明の名称】 末端イソプロペニル基を有するヘキサフルオロプロペンオキシドオリゴエーテル誘導体及びその製造方法 (54) [Title of Invention] HEXAFLUOROPROPENE OXIDE OLIGO ETHER DERIVATIVE AND ITS MANUFACTURING METHOD WHICH POSSESS TERMINAL ISOPROPENYL GROUP.

(51) 【国際特許分類第 5 版】 (51) [International Patent Classification 5th Edition]

C07C 43/17 8619-4H C07C 43/17 8619-4H

// C08F214/26 MKQ 9166-4J // C08F214/26 MKQ 9166-4J

216/14 MKZ 6904-4J 216/14 MKZ 6904-4J

299/00 MRS 7442-4J 299/00 MRS 7442-4J

【請求項の数】 2 [Number of Claims] 2

【全頁数】 9 [Number of Pages in Document] 9

(21) 【出願番号】 特願平 1 - 1 3 3 5 8 0 (21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 1 - 13 3580

(22) 【出願日】 平成 1 年 (1 9 8 9) 5 月 2 6 日 (22) [Application Date] 1989 (1989) May 26 day

(65) 【公開番号】 特開平 2 - 3 1 1 4 3 9 (65) [Publication Number] Japan Unexamined Patent Publication Hei 2 - 31 1439

(43) 【公開日】 平成 2 年 (1 9 9 0) 1 2 月 2 7 日 (43) [Publication Date of Unexamined Application] 1990 (1990) December 27 day

(71) 【出願人】 (71) [Applicant]

【識別番号】 9 9 9 9 9 9 9 9 9 [Applicant Code] 999999999

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社 [Name] SHIN-ETSU CHEMICAL CO. LTD. (DB 69-057-0064)

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 1 号 [Address] Tokyo Chiyoda-ku Otemachi 2-6-1

(72) 【発明者】 (72) [Inventor]

【氏名】 高岡 昭生 [Name] Takaoka Akio

【住所又は居所】 群馬県安中市磯部 2 丁目 1 3 番 1 号 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内 [Address] Inside of Gunma Prefecture Amaka City Isobe 2-Chome 1 3-1 Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (DB 69-057-0064)

Silicon Electronic Materials Research Laboratory

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】小池 則之

[Name] Koike Noriyuki

【住所又は居所】群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内

[Address] Inside of Gumma Prefecture Annaka City Isobe 2-Chome 13-1 Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (DB 69-057-0064)
Silicon Electronic Materials Research Laboratory

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】藤井 秀紀

[Name] Fujii Hideki

【住所又は居所】群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内

[Address] Inside of Gumma Prefecture Annaka City Isobe 2-Chome 13-1 Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (DB 69-057-0064)
Silicon Electronic Materials Research Laboratory

(74) 【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【弁理士】

[Patent Attorney]

【氏名又は名称】小島 隆司

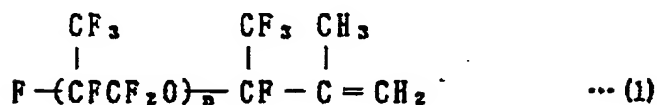
[Name] KOJIMA, TAKASHI

【特許請求の範囲】

[Claim(s)]

【請求項1】下記式(1)

[Claim 1] Below-mentioned Formula (1)

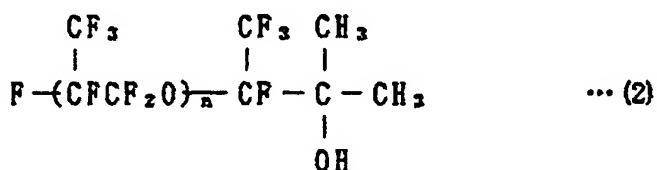


(但し、式中nは1～4の整数である。)で示される末端イソプロペニル基を有するヘキサフルオロプロペンオキシドオリゴエーテル誘導体。

Hexafluoropropene oxide oligo ether derivative which possesses terminal isopropenyl group which is shown with (However, n in Formula is integer of 1 to 4.).

【請求項2】下記式(2)

[Claim 2] Below-mentioned Formula (2)



(但し、式中nは1～4の整数を示す。)

(However, n in Formula shows integer of 1 to 4.)

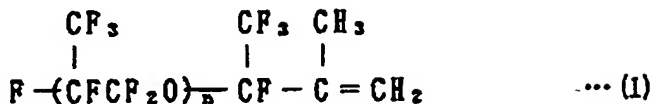
で示される末端ジメチルカルビノール基を有するヘキサフルオロプロペンオキシドオリゴエーテル誘導体を脱水して請求項1記載の(1)式で示される誘導体を得ることを特徴とする末端イソプロペニル基を有するヘキサフルオロプロペンオキシドオリゴエーテル誘導体の製造方法。

Dehydration doing hexafluoropropene oxide oligo ether derivative which possesses terminal dimethyl carbinol group which is shown the manufacturing method of hexafluoropropene oxide oligo ether derivative which possesses terminal isopropenyl group which designates that you obtain derivative which is shown with Formula (1) which it states in the Claim 1 as feature.

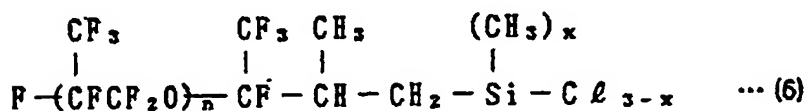
【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は、下記式(1)



(但し、式中nは1～4の整数である。)で示される末端イルプロペニル基を有する新規なヘキサフルオロプロペンオキシド(HFP0)オリゴエーテル誘導体及びその製造方法に関する。該化合物は、テトラフルオロエチレンやビニリデンフロライドのような重合性モノマーとの共重成分として、これらモノマーの単独重合ポリマーの耐熱性、化学的安定性、非粘着性、撥水撥油性、溶融成形性等を改良するため有効である。また、下記式(6)



(但し、式中nは1～4、xは0～3の整数である。)

で示され、耐熱性、低温特性に優れ、撥水撥油性で防汚性の表面エネルギーの低い特性を有する新規な含フッ素有機ケイ素化合物の合成中間体として有用である。

〔従来の技術及び発明が解決しようとする課題〕

従来より、テトラフルオロエチレンやビニリデンフロライドの単独重合体はその優れた特性から種々の用途に広く使用され、また更に他の特性を付与するため種々の共重成分と共重させた共重合体も広く分野を見い出しているが、更にこれらポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフロライドの耐熱性、化学的安定性、非粘着性、撥水撥油性、更には溶融成形といった特性を高め、或いは付与することが望まれる。

また、有機樹脂、シリコンオイルコンパウンド、シリコンゴム等に配合されるシリカ表面に存在する≡Si-OH基のシリカ処理剤、種々の半導体デバイスの生産工程におけるレジスト等の密着性向上剤、光学レンズ、眼鏡レンズ、ガラス器

[Description of the Invention]

(Industrial Area of Application)

As for this invention, below-mentioned Formula (1)

It regards novel hexafluoropropene oxide (HFPO) oligo ether derivative and its manufacturing method which possess end yl propenyl group which is shown with (However, n in Formula is integer of 1 to 4.). said compound in order heat resistance of homopolymer of these monomer, to improve the chemical stability, nonsticking, water and oil repellency and melt forming property etc, as copolymer component of the polymerizable monomer like tetrafluoroethylene and vinylidene fluoride, is effective. In addition, below-mentioned Formula (6)

(However, as for n in Formula as for 1 to 4 and x it is a integer of 0 to 3.)

So it is shown, is superior in heat resistance and low temperature property, it is useful as synthetic intermediate of novel fluorine containing organosilicon compound which possesses characteristic where surface energy of the antifouling property is low with water and oil repellency.

(Prior Art and Problems That Invention Seeks to Solve)

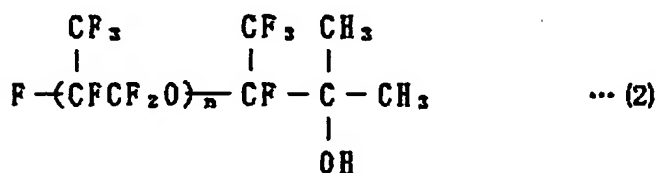
From past, homopolymer of tetrafluoroethylene and vinylidene fluoride that from characteristic which is superior is widely used by various application, In addition in order furthermore to grant other characteristic, also the copolymer which is copolymerized with various copolymer component has discovered field widely, but furthermore these polytetrafluoroethylene, heat resistance of polyvinylidene fluoride, the chemical stability, nonsticking and water and oil repellency, furthermore characteristic such as the melt molding is raised, or it is desired that it grants.

In addition, silica treatment agent of ≡Si-OH group which exists in silica surface which is combined in organic resin, silicone oil compound and silicone rubber etc, resist or other adhesion improver in the production step of various semiconductor

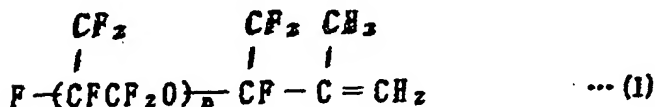
具等のガラス表面に撥水撥油性及び防汚性を付与するための表面処理剤として有用な含フッ素有機ケイ素化合物、或いは低温特性も良好で、耐熱性、撥水撥油性、防汚性といった特性を有する新規オルガノポリシロキサンも要望されている。

〔課題を解決するための手段及び作用〕

本発明者は、上記要望に応えるため鋭意検討を行なった結果、ヘキサフルオロプロペンオキシド(HFPO)を金属フッ化物-アプロティックソルベント系で吹き込むことによりHFPOオリゴマーを合成した後、メタノールを反応させ、更にグリニャール試薬 CH_3MgX を反応させることにより、下記式(2)



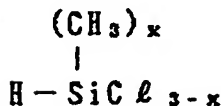
で示される末端ジメチルカルビノール基を有する新規なHFPOオリゴエーテル誘導体が得られること、更にこれを脱水することにより、下記式(1)



で示される末端イソプロペニル基を有する新規なHFPOオリゴエーテル誘導体が得られることを見出した。

そして、この新規化合物(1)は、テトラフルオロエチレン、ビニリデンフロライドの共重合成分として、これらモノマーの単独重合ポリマーの耐熱性、化学的安定性、非粘着性、撥水撥油性、熔融成形性等を改良するため有用であることを知見した。

更に、この(1)式の化合物に



で示されるシランを反応させることにより、下記一般式(6)

device, As surface treatment agent in order to grant water and oil repellency and antifouling property to optical lens, the eyeglass lens and glass tool or other glass surface useful fluorine containing organosilicon compound, Or low temperature property and with good, novel organopolysiloxane which possesses characteristics such as heat resistance, water and oil repellency and antifouling property are demanded.

(Means to Solve the Problems and Working)

As for this inventor, in order to answer to above-mentioned demand, as for the result of doing diligent investigation, after synthesizing HFPO oligomer by blowing the hexafluoropropene oxide (HFPO) with metal fluoride - aprotic solvent system, methanol reacting, furthermore Grignard reagent CH_3MgX by reacting below-mentioned Formula (2)

Novel HFPO oligo ether derivative which possesses terminal dimethyl carbinol group which is shown is acquired, furthermore dehydration this by doing, below-mentioned Formula (1)

you discover fact that novel HFPO oligo ether derivative which possesses terminal isopropenyl group which is shown is acquired.

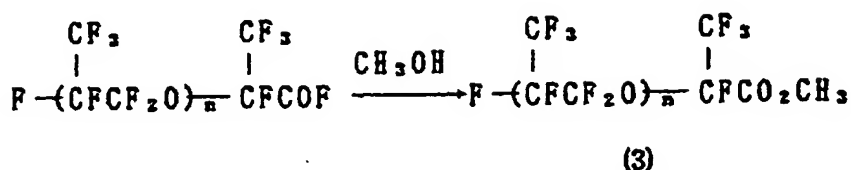
And, this novel compound (1) in order heat resistance of homo polymer of these monomer, to improve chemical stability, nonsticking, water and oil repellency and melt forming property etc, as the copolymer component of tetrafluoroethylene and vinylidene fluoride, knew that it is useful.

Furthermore, to compound of this Formula (1)

So silane which is shown by reacting, below-mentioned general f

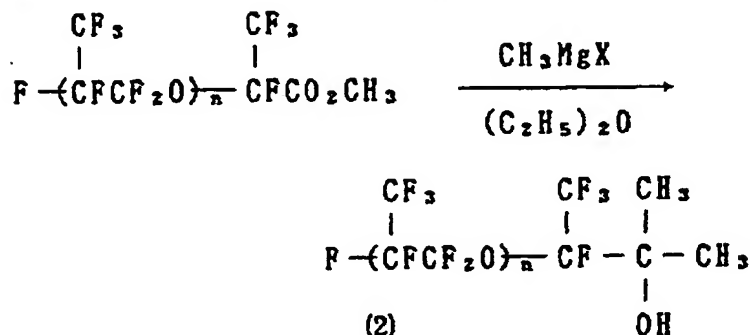
②エステル化

.circle-2. esterification



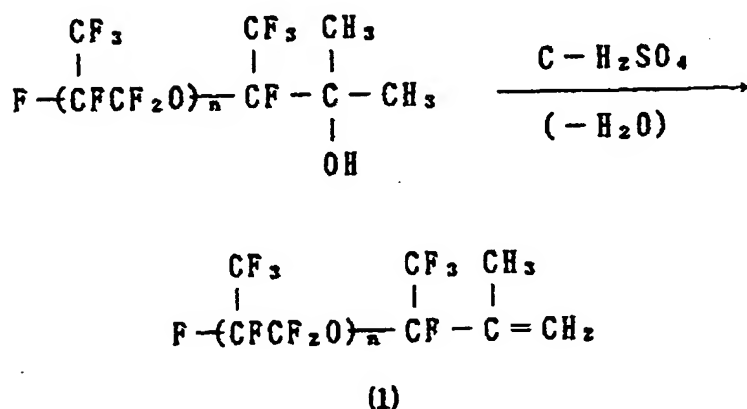
③カルビノール化

.circle-3. carbinolization



④脱水

.circle-4. dehydration



まず、①のオリゴマー化は公知の方法を採用して行なうことができる。例えば、(5)式のHFPOをフッ化カリウム(KF)、フッ化セシウム(CsF)等の金属フッ化物-アプロティック溶媒系に低温で吹きこむことにより、(4)式のHFPOオリゴマー酸フッ化物を得ることができる。この場合、アプロティック溶媒(非プロトン性極性溶媒)としては、例えばジグリム、テトラグリム、テトラヒドロフラン(THF)、ジメチルホルムアミド(DMF)、アセトニトリルなどを使用することができる。なお、例えばフッ化セシウム(CsF)・テトラグリム系において、3量体の割合が最大となる反応条件は、HFPO/CsFのモル比103、CsF/H₂Oのモル比2.83、HFPOの供給速度1.57g/min、反応温度-5~0℃、反応時間216時間程度であり、この反応条件のとき、収率は94%、生成するオリゴマー分布は2量体34%、3量体52%、4量体12%程度である。これらのオリゴマー酸フッ化物は沸

First, adopting known method, to do it is possible oligomerization of the circle-1.. HFPO of for example Formula (5) in potassium fluoride (KF) and cesium fluoride (CsF) or other metal fluoride - aprotic solvent system is blown under the low temperature and HFPO oligomer acid fluoride of Formula (4) can be acquired due to especially densely. In this case, for example diglyme, tetraglyme, tetrahydrofuran (THF), dimethyl formamide (DMF) and acetonitrile etc can be used as aprotic solvent (aprotic polar solvent). Furthermore, when reaction condition where ratio of trimer becomes the maximum in for example cesium fluoride (CsF) * tetraglyme system, mole ratio 103 of HFPO/CsF, mole ratio 2.83 of the CsF/H₂O, supply rate 1.57 g/min of HFPO, is reaction temperature - 5 to 0 °C and reaction time 216 hours extent, being this reaction condition, as for yield 94 %, as for oligomer

点差が50℃程度あり、精留することにより容易に分離できる。

②のエステル化反応は分離したオリゴマー酸フッ化物を冷却下過剰のメタノール中に滴下することにより、瞬時に反応は完結する。精製・分離は大過剰の水に注ぎ分液し、中和、水洗後蒸溜して行なうことができる。

なお、HFPOのオリゴマー化後、このオリゴマーを過剰のアルコールに注ぎ、エステル化し、同様の処理をした後、精留することにより(3)式のエステルの各オリゴマー体に分離することもできる。

③のカルピノール化は、グリニャール試薬を反応させることにより行なうもので、これによって(2)式の新規な3級アルコールを得ることができる。

この場合、(3)式のエステルをエチルエーテル溶液等に溶解し、この溶液を(3)式のエステルに対して2～3倍、好ましくは2.1～2.5倍モル量のメチルグリニャール試薬をエチルエーテル中で調製した液に、反応温度0～35℃、好ましくは20～30℃で滴下して、原料のエステルが消失するまで反応させることができる。反応温度が20～30℃では、この反応は1時間未満で完結する。

なお、(4)式の酸フッ化物にメチルグリニャール試薬を直接反応させても(2)式の3級アルコールを得ることができる。

④の脱水は、(2)式の3級アルコールを脱水するもので、これによって(1)式の本発明の目的化合物を合成するが、この脱水反応では(2)式の3級アルコールに対して95%硫酸3～20倍モル、好ましくは4～7倍モルを用い、温度100～200℃、好ましくは130～160℃で数時間反応させる条件で行なうことができる。

ここで、従来、下記の反応スキームが知られている。

distribution which is formed it is a dimer 34 %, a trimer 52 % and a tetramer 12 %. These oligomer acid fluoride boiling point difference is a 50 °C extent, can separate easily by distillation doing.

As for esterification reaction of .circle-2. reaction completes in stantaneously the oligomer acid fluoride which is separated under cooling by dripping in methanol of the excess. You pour refining * separation to water of large excess and these separating do, distillation after neutralizing and water wash do and you are possible to do.

Furthermore, after oligomerization of HFPO, you pour this oligomer to the alcohol of excess, esterification do, after treating in same way, you are possible also to separate into each oligomer of ester of the Formula (3) by distillation doing.

Carbinolization of .circle-3. being something which does Grignard reagent by reacting, can acquire novel tertiary alcohol of Formula (2) with this.

In this case, until ester of Formula (3) is melted in ethyl ether solution etc, this solution in liquid which manufactures methyl Grignard reagent of 2 to 3 times and the preferably 2.1 to 2.5 times molar amount in ethyl ether vis-a-vis ester of Formula (3), is dripped with reaction temperature 0 to 35 °C and preferably 20 to 30 °C, ester of starting material disappears, it can react. reaction temperature with 20 to 30 °C, as for this reaction completes under the 1 hour.

Furthermore, methyl Grignard reagent reacting directly in acid fluoride of Formula (4), it can acquire tertiary alcohol of Formula (2).

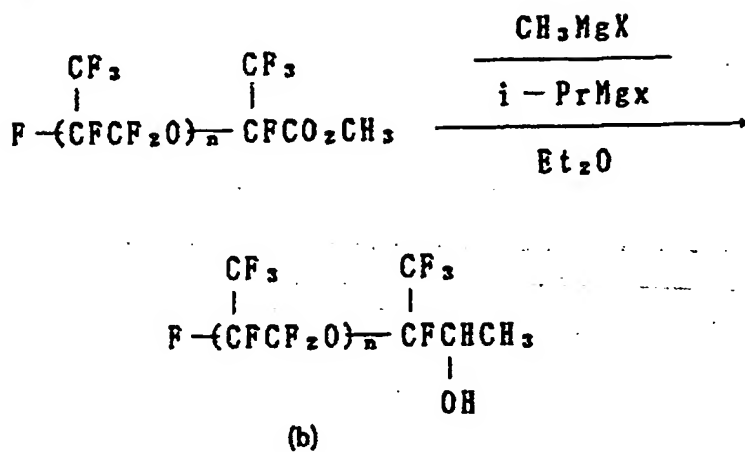
Dehydration of .circle-4., being something which tertiary alcohol of Formula (2) the dehydration is done, synthesizes target compound of this invention of Formula (1) with this, but with this dehydration reaction several hours it is possible with temperature 100 to 200 °C and preferably 130 to 160 °C making use of 95 % sulfuric acid 3 to 20 times mole and preferably 4 to 7 times mole vis-a-vis the tertiary alcohol of Formula (2), to do with condition which reacts.

Here, until recently, below-mentioned reaction scheme is known.

③

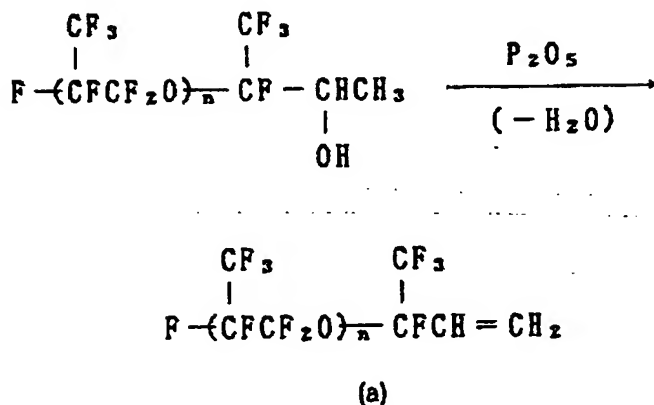
③' カルビノール化

.circle-3.' carbinolization



④' 脱水

.circle-4.' dehydration



この場合、③' のカルビノール化反応では、メチル及びイソプロピルの混合グリニャール試薬を必要とし、しかも還元剤として作用するイソプロピルグリニャール試薬は理論量の1.5倍以上必要であり、また、目的生成物を選択的に合成するためには反応温度を十分制御しなければならず、その上反応時間も一昼夜以上の長時間を要する。更に、④' の脱水反応では、(b) のアルコールからの脱水が困難で、五酸化リンと300~400℃の高温を必要とする。このように、上記(a)、(b) のオリゴエーテルは工業生産上多くの不利があり、生産コスト高を招いていた。

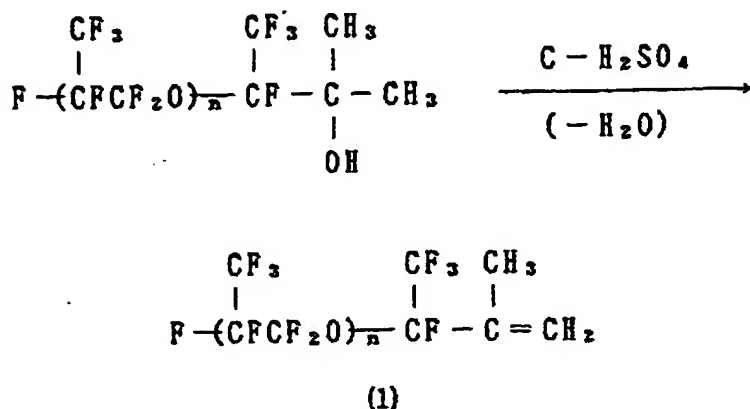
これに対し、本発明では(3) 式のエステルから(2) 式の3級アルコールを得ることができるが、これを従来の上述した(b) の2級アルコールを製造する場合と比較すると、本発明に係る3級アルコールはイソプロピルグリニャール試薬が不要であり、また、反応温度の制御はシビアではなく、室温で行なうことができ、(b) の2級アルコール製造では反応時間も一昼夜以上必要とするのに対し、本発明では1時間程度で反応

In this case, with carbinolization reaction of .circle-3.', it needs mixed Grignard reagent of methyl and isopropyl and isopropyl Grignard reagent which operates furthermore as reductant 1.5 times or more of theoretical amount it is necessary and in addition, in order selectively to synthesize target product, reaction temperature the fully it must control, also reaction time on that requires lengthy above the whole day and night. Furthermore, with dehydration reaction of .circle-4.', dehydration from alcohol of the (b) being difficult, high temperature of phosphorus pentoxide and 300 to 400 °C is needed. This way, description above (a), many disadvantageous on industrial manufacturing was a oligo ether of (b), caused manufacturing cost high.

In this confronting. With this invention tertiary alcohol of Formula (2) can be acquired from ester of Formula (3), but, This conventional description above it compares with case where these secondary alcohol of (b) which is done is produced when, As for tertiary alcohol which relates to this invention isopropyl Grignard reagent being unnecessary, In addition, As for control of reaction temperature it to be a severe, , It is possible to do

が完結し、更に、選択率良く3級アルコールが得られるため分離精製が容易であり、従って、工業生産上非常に有利に製造でき、コスト低減を図ることができるものである。

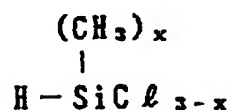
しかも、(2)式の3級アルコールは下記脱水反応



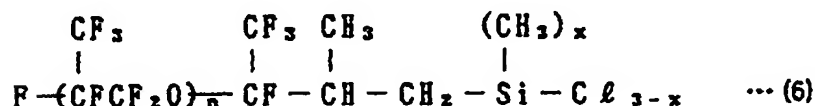
が、従来の(b)式の2級アルコールを脱水する場合に300～400℃の高温でしかも五酸化ニリンを必要とするのに対し、150℃程度で安価な濃硫酸を使用して容易にかつ高収率で進行するものであるため、本発明の(1)式の末端イソプロペニル基を有する新規なHFPOのオリゴエーテルは工業的に有利に製造でき、低コストである。

本発明の末端イソプロペニル基を有する新規なHFPOのオリゴエーテルは、テトラフルオロエチレンやビニリデンフロライド等の単独重合性モノマーと共重合して、これらモノマーの単独重合体の耐熱性、化学的安定性、非粘着性、撥水撥油性などを維持し、熔融成形を容易にすることができる。

また、この(1)式の化合物と



で示されるシランとをヒドロシリル化反応させることにより、下記一般式(6)



with room temperature, with this invention reaction completes with 1 hour extent with secondary alcohol production of (b) vis-a-vis because also the reaction time needs above whole day and night, because furthermore, selectivity the tertiary alcohol is acquired well, separation and purification is easy, therefore, on industrial manufacturing be able to produce very profitably, is something which can assure the cost reduction.

Furthermore, as for tertiary alcohol of Formula (2) below-mentioned dehydration reaction

Using inexpensive concentrated sulfuric acid with 150 °C extent when dehydration it does secondary alcohol of the conventional Formula (b) with high temperature of 300 to 400 °C furthermore vis-a-vis because the phosphorus pentoxide is needed, because easily and it is something which it advances with high yield, be able to produce oligo ether of novel HFPO which possesses terminal isopropenyl group of Formula (1) of this invention in industrial advantage, it is a low cost.

Oligo ether of novel HFPO which possesses terminal isopropenyl group of this invention, copolymerizing with tetrafluoroethylene and vinylidene fluoride or other homopolymerizing monomer, heat resistance of homopolymer of these monomer, maintains chemical stability, nonsticking and water and oil repellency, etc can make melt molding easy.

In addition, compound of this Formula (1)

So by hydrosilation reaction doing silane which is shown, below-mentioned general formula (6)

(式中 n は 1 ~ 4、 x は 0 ~ 3 の整数である)

(As for n in Formula as for 1 to 4 and x it is a integer of 0 to 3.)

で示される新規な含フッ素有機ケイ素化合物が得られる。

Novel fluorine containing organosilicon compound which is shown is acquired.

このヒドロシリル化反応は、オートクレーブ中(1)の化合物に対してクロロシランを1.1~1.5倍モル使用すると共に、白金触媒 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル使用し、80~150℃で1~5日間反応させることが好適である。

As chlorosilane 1.1 to 1.5 times mole is used vis-a-vis compound of Formula (1) in the autoclave, platinum catalyst 1×10^{-5} to 5×10^{-3} mole you use this hydrosilation reaction, 1 to 5 day it is ideal with the 80 to 150 °C to react.

この含フッ素化合物は、クロロシランの反応性とフルオロカーボンの特性とを兼備し、有機樹脂、シリコンオイルコンパウンド及びシリコンゴム等に配合されるシリカ表面に存在する

This fluorine containing compound combines with reactivity of chlorosilane, and characteristic of the fluorocarbon exists in silica surface which is combined in organic resin, silicone oil compound and silicone rubber etc,

$\geq \text{Si}-\text{OH}$

基のシリカ処理剤、種々の半導体デバイスの生産工程におけるレジスト等の密着性向上剤、光学レンズ、眼鏡レンズ、ガラス器具等のガラス表面に撥水撥油性及び防汚性を付与するための表面処理剤としても有効に使用されると共に、他方該化合物から得られるポリシロキサンは低温特性も良好で、耐熱性、撥水撥油性及び防汚性の特性がある。

Silica treatment agent of, resist or other adhesion improver in production step of various semiconductor device, As it is used effectively as surface treatment agent in order to grant water and oil repellency and the antisoiling property to optical lens, eyeglass lens and glass tool or other glass surface, polysiloxane which is acquired from other said compound low temperature property with good, is a characteristic of the heat resistance, water and oil repellency and antisoiling property.

〔発明の効果〕

(Advantages of invention)

以上説明したように、本発明の(1)式で示される末端イソプロペニル基を有する新規なヘキサフルオロプロペンオキシドオリゴエーテル誘導体は、工業的に有利に製造し得る低コストの新規なオリゴエーテル誘導体であり、またそれ自体で広い用途を有するだけでなく、上記(6)式で示される新規な含フッ素有機ケイ素化合物の合成中間体としても有用である。

As above explained, novel hexafluoropropene oxide oligo ether derivative which possesses terminal isopropenyl group which is shown with Formula (1) of this invention is novel oligo ether derivative of low cost which it can produce in industrial advantage, is useful in addition not only possessing the wide application with that itself, as synthetic intermediate of novel fluorine containing organosilicon compound which is shown with above-mentioned Formula (6).

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

Listing Working Example below, you explain this invention concretely, but the this invention is not something which is restricted to below-mentioned Working Example.

〔実施例 1〕

(Working Example 1)

内容積 3 l の乾燥した 4 口フラスコに削り状マグネシウム 36 g (1.5 モル) 及び乾燥したエチルエーテル 200 ml を仕込んだ後、滴下ロートからヨウ化メチル (CH_3I) 230 g (1.5 モル) のエチルエーテル (300 ml) 溶液をゆっくり還流する速度で約 4 時間かけて滴下した。

In 4-neck flask which internal volume 3.l. dries magnesium shaving 36g (1.5 mole) and after inserting the ethyl ether 200 ml which is dried, from dropping funnel reflux is done slow, approximately 4 hours applying ethyl ether (300 ml) solution of methyl iodide (CH_3I) 230g (1.5 mole) with rate which it dripped.

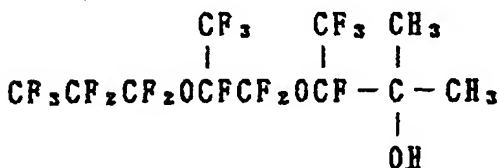
次いで、このフラスコをアイスバス中に入れ、冷却した後、下記式



で示されるエステル302g(純度97%, 0.59mol)のエチルエーテル(500ml)溶液を反応溶液の温度を10~20°Cに保ちながら滴下ロートより1時間かけて滴下し、更に約10°Cで1時間攪拌した。

次に反応溶液を冷飽和塩化アンモニウム50.0mlに注ぎ、更に5N-塩酸で溶液を酸性側とした。層に分かれた反応溶液のうち下層の有機層を分離し、上層の水層をエチルエーテルで2度抽出し、これを有機層と合わせた後、この有機層を飽和炭酸水素ナトリウム、飽和食塩水の順序で洗滌し、次に硫酸マグネシウムで乾燥した。

次いで、溶媒を留去し、得られた反応生成物を減圧蒸溜し、沸点84~85°C/32mmHgにおける留分として下記式



で示される3級アルコール245g(純度97%, 収率79%)を得た。

この3級アルコールについて元素分析及びGC-MS分析を行ない、また、赤外線吸収スペクトル及び¹H-NMRスペクトルを測定した。結果を次に示す。

元素分析:

	C	H	F
計算値*	25.90	1.38	63.31
実測値	25.58	1.41	63.02

* C₁₁F₁₇H₇O₃としての計算値

GC-MS: m/e(M⁺) 分子量510

赤外線スペクトル:

Next, after inserted this flask in ice bath, cooling, below-mentioned system

While maintaining temperature of reaction solution at 10 to 20 °C, 1 hour applying ethyl ether (500 ml) solution of ester 302g(purity 97 %, 0.59 mole) which is shown from dropping funnel, it dripped, furthermore 1 hour agitated with approximately 10 °C.

Reaction solution was poured to cold saturated ammonium chloride 500 ml next, furthermore solution was designated as acid side with 5N - hydrochloric acid. It separated organic layer of inside bottom layer of reaction solution which divides into layer, second extracted water layer of top layer with ethyl ether, after adjusting this to organic layer, it washed this organic layer with order of saturated sodium bicarbonate and saturated saline, next dried with magnesium sulfate.

Next, as distillation fraction where it removes solvent, vacuum distillation does reaction product which is acquired, in boiling point 84 to 85 °C/32 mmHg below-mentioned formula,

So tertiary alcohol 245g(purity 97 %, yield 79 %) which is shown was acquired.

Elemental analysis and GC-MS analysis were done concerning this tertiary alcohol, in addition, the infrared absorption spectrum and ¹H-NMR spectrum were measured. result is shown next.

Elemental analysis:

GC-MS: M/e(M⁺) molecular weight 510

Infrared spectrum:

波数3640、3470 cm^{-1} に-OH基に由来するピークが観察された。

^1H -NMRスペクトル:

溶媒: $\text{DMSO}-d_6/\text{CCl}_4$ 内部標準: TMS

δ (ppm): 4.27 (s, 1H, -OH)

2.70 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$)

次いで、内容積0.5ℓのフラスコに単蒸留セットを組み立て、フラスコに、上記3級アルコール158g (0.30モル)、95%濃度の硫酸200g (1.94モル) 及び重合禁止剤としてt-ブチルヒドロキノン(TBHQ)0.25gを仕込み、150°Cで4時間攪拌した後、同一温度で有機物を減圧下で留出させた。

留出した有機層を飽和炭酸水素ナトリウム、次いで飽和食塩水で洗浄した後、硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。

この有機層を蒸留し、沸点147~148°Cにおける留分として下記式



で示されるアルケン128g (収率85%)を得た。

このアルケンについて元素分析及びGC-MS分析を行ない、また、赤外線吸収スペクトル及び ^1H -NMRスペクトルを測定した。その結果を下記に示す。

元素分析:

	C	H	F
計算値* (%)	26.85	1.02	65.63
実測値 (%)	26.59	1.08	65.51

* $\text{C}_{11}\text{F}_{17}\text{H}_2\text{O}_2$ としての計算値

GC-MS:

m/e(M⁺) 分子量492, M-19 473

赤外線吸収スペクトル:

Peak which in wavenumber 3640 and 3470 cm^{-1} derives in -OH group was observed.

^1H -nmr spectrum:

Solvent: $\text{DMSO}-d_6/\text{CCl}_4$ internal standard: TMS

δ (ppm): 4.27(s, 1H, -OH)

2.70(s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$)

Next, single distillation set was assembled in flask of internal volume 0.5 script-l., t-butyl hydroquinone (TBHQ) 0.25g was inserted in flask, above-mentioned tertiary alcohol 158g (0.30 mole), as sulfuric acid 200g (1.94 mole) and the polymerization inhibitor of 95 % concentration, with 150 °C 4 hours after agitating, with the same temperature organic substance was distilled under vacuum

It dried organic layer which you distill saturated sodium bicarbonate, after washing next with saturated saline, including magnesium sulfate.

As distillation fraction which distills this organic layer, in boiling point 147 to 148 °C below-mentioned formula,

So alkene 128g (yield 85 %) which is shown was acquired.

Elemental analysis and GC-MS analysis were done concerning this alkene, in addition, the infrared absorption spectrum and ^1H -nmr spectrum were measured. Result is shown on description below.

Elemental analysis:

GC-MS:

M/e(M⁺) molecular weight 492, M-19 473

Infrared absorption spectrum:

チャートを第1図に示す。第1図のチャートからOH基に由来する3640、3470 cm^{-1} のピークが消失し、新たに1660 cm^{-1} にC=Cに基づくピークが生じたことが観察された。

^1H -NMRスペクトル:

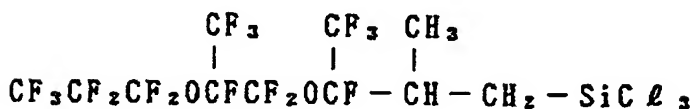
溶媒: CCl_4 内部標準: TMS

δ (ppm): 5.30~5.70 (m, 2H, =CH₂)

1.93 (s, 3H, CH₃)

[参考例1]

オートクレーブ中、上記アルケン87.4g (0.178モル)、トリクロロシラン35.0g (0.25モル) 及び塩化白金酸のn-ブタノール変性触媒 (白金濃度2.0重量%) 1.50g (1.50 \times 10⁻⁴モル) を混合し、110 $^{\circ}\text{C}$ で64時間反応させた (GLCで転化率40%、選択率85%)。反応終了後、はじめに常圧蒸留して沸点145~148 $^{\circ}\text{C}$ の留分44.6g (原料のアルケン) を得、次いで減圧蒸留したところ、沸点86~88 $^{\circ}\text{C}$ /8mmHgの留分として下記式で示される化合物40.4g (収率36%) が得られた。



得られた化合物を元素分析及びGC-MS分析に供し、また、この化合物の赤外線スペクトル及び ^1H -NMRスペクトルを測定したところ、下記の結果が得られた。

元素分析:

	C	H	Cl	F
計算値* (%)	21.05	0.96	16.95	51.46
実測値 (%)	22.21	0.89	16.52	51.30

* $\text{C}_{11}\text{Cl}_3\text{F}_{17}\text{H}_6\text{O}_2\text{Si}$ としての計算値

GC-MS: m/e 627 (M⁺)

IRスペクトル:

C=Cに由来する1660 cm^{-1} のピークは消失した。

^1H -NMRスペクトル:

Chart is shown in Figure 1. peak of 3640 and 3470 cm^{-1} which derive from chart of the Figure 1 in OH group disappeared, it was observed that peak which is based on C=C anew in 1660 cm^{-1} occurs.

^1H -nmr spectrum:

Solvent: CCl_4 internal standard: TMS

δ (ppm): 5.30 to 5.70 (m, 2H, =CH₂)

1.93 (s, 3H, CH₃)

(Reference Example 1)

In autoclave, above-mentioned alkene 87.4g (0.178 mole), trichlorosilane 35.0g (0.25 mole) and n-butanol degeneration catalyst (platinum concentration 2.0 weight%) 1.50g (1.50 \times 10⁻⁴ mole) of chloroplatinic acid is mixed. 64 hours it reacted with 110 $^{\circ}\text{C}$ (With GLC conversion ratio 40% and selectivity 85%). After reaction termination, atmospheric distillation doing in beginning, you obtained distillation fraction 44.6g (alkene of starting material) of boiling point 145 to 148 $^{\circ}\text{C}$, when vacuum distillation it does next, compound 40.4g (yield 36%) which is shown with below-mentioned formula as distillation fraction of boiling point 86 to 88 $^{\circ}\text{C}$ /8 mmHg acquired.

Compound which it acquires was offered to elemental analysis and GC-MS analysis, in addition, when infrared spectrum and ^1H -nmr spectrum of this compound were measured, below-mentioned result acquired.

Elemental analysis:

GC-MS: M/e 627 (M⁺)

IR spectrum:

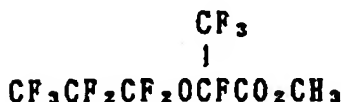
Peak of 1660 cm^{-1} which derives in C=C disappeared.

^1H -nmr spectrum:

溶媒: CCl₄ 内部標準: TMS δ (ppm); 5.33(m, 1H, CH), 3.50(m, 2H, CH₂)2.70(m, 3H, CH₃)

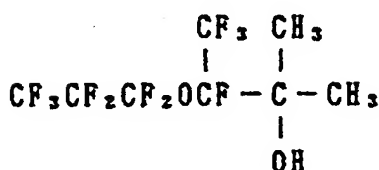
〔実施例2〕

下記式



で示されるエステル104g (0.30モル) をエチルエーテル150mlに溶解した溶液を、マグネシウム18g (0.75モル)、ヨウ化メチル115g (0.75モル)、エチルエーテル150mlを用いて実施例1と同様に調製したCH₃MgI溶液中に滴下し、室温で2時間反応させた後、実施例1と同様に処理、精製した。

次に、得られた反応生成物を蒸留し、沸点133~135°Cにおける留分として下記式



で示される3級アルコール84g (収率81%)を得た。

この3級アルコールについて元素分析及びGC-MS分析を行い、また、赤外線吸収スペクトル及び¹H-NMRスペクトルを測定した。結果を次に示す。

元素分析:

	C	H	F
計算値* (%)	27.92	2.05	60.72
実測値 (%)	27.51	2.01	60.58

* C₈F₁₁H₂O₂としての計算値GC-MS: m/e(M⁺) 344

赤外線吸収スペクトル:

Solvent: CCl₄ internal standard: TMS δ (ppm); 5.33(m, 1H, CH), 3.50(m, 2H, CH₂)2.70(m, 3H, CH₃)

(Working Example 2)

Below-mentioned system

Solution which melts ester 104g(0.30 mole) which is shown in ethyl ether 150 ml, itdripped in CH₃ Mg I solution which is manufactured in same way as the Working Example 1 making use of magnesium 18g(0.75 mole), methyl iodide 115g(0.75 mole) and ethyl ether 150 ml after 2 hoursreacting, it treated and refined in same way as Working Example 1 with the room temperature.

As distillation fraction which next, distills reaction product which isacquired, in boiling point 133 to 135 °C below-mentioned formula,

So tertiary alcohol 84g(yield 81 %) which is shown was acquired.

Elemental analysis and GC-MS analysis were done concerning this tertiary alcohol, in addition, the infrared absorption spectrum and ¹H-nmr spectrum were measured. result is shown next.

Elemental analysis:

GC-MS: M/e(M⁺) 344

Infrared absorption spectrum:

3650、3450 cm^{-1} に-OHに由来するピークが測定された。

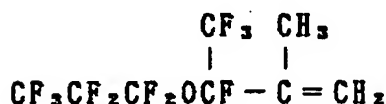
^1H -NMRスペクトル:

溶媒: CCl_4 内部標準: TMS

δ (ppm): 2.47 (s, 1H, OH)

1.40 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$)

次いで、実施例1と同一の装置を用い、95%濃度の硫酸250g (2.42モル) に、上で得られた3級アルコール82g (0.24モル) を加えて110~120 $^{\circ}\text{C}$ で5時間強く攪拌した。次いで、同様な方法で留出、洗浄、乾燥を行なった後、得られた反応生成物を蒸留し、沸点96 $^{\circ}\text{C}$ における留分として下記式



で示される2-メチル-3-トリフルオロメチル-4-オキサー-3,5,5,6,6,7,7,7-オクタフルオロペンテン-1 73g (収率93%)を得た。

この化合物について実施例1と同様に元素分析及びGC-MS分析を行ない、また、赤外線吸収スペクトル及び ^1H -NMRスペクトルを測定した。その結果を下記に示す。

元素分析:

	C	H	F
計算値* (%)	29.47	1.55	64.08
実測値 (%)	29.31	1.58	64.00

* $\text{C}_8\text{F}_{11}\text{H}_2\text{O}$ としての計算値

GC-MS: $m/e(M^+)$ 326

赤外線吸収スペクトル:

チャートを第2図に示す。このチャートからOH基に由来する3650、3450 cm^{-1} のピークが消失し、新たに1660 cm^{-1} にC=Cに基づくピークが生じたことが観察された。

^1H -NMRスペクトル:

Peak which in 3650 and 3450 cm^{-1} derives in -OH was measured.

^1H -nmr spectrum:

Solvent: CCl_4 internal standard: TMS

δ (ppm): 2.47(s, 1H, OH)

1.40(s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$)

In sulfuric acid 250g(2.42 mole) of 95 % concentration, 5 hours it agitated strongly with the 110 to 120 $^{\circ}\text{C}$ including tertiary alcohol 82g(0.24 mole) which is acquired at on next, making use of the same equipment as Working Example 1. Next, you distill with same method, after washing and drying, you distill reaction product which is acquired, as distillation fraction in boiling point 96 $^{\circ}\text{C}$ below-mentioned formula,

2-methyl-3-trifluoromethyl-4-oxa-3,5,5,6,6,7,7,7-octafluoropentene-1 73g(yield 93%) which is shown was acquired.

Elemental analysis and GC-MS analysis were done in same way as Working Example 1 concerning this compound, in addition, infrared absorption spectrum and ^1H -nmr spectrum were measured. Result is shown on description below.

Elemental analysis:

GC-MS: $M/e(M^+)$ 326

Infrared absorption spectrum:

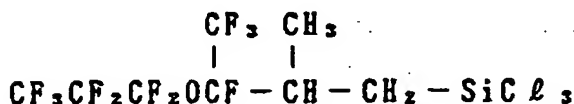
Chart is shown in Figure 2. peak of 3650 and 3450 cm^{-1} which derive from this chart in the OH group disappeared, it was observed that peak which is based on C=C anew in 1660 cm^{-1} occurs.

^1H -nmr spectrum:

溶媒: CCl₄ 内部標準: TMS δ (ppm): 5.30~5.60 (m, 2H, =CH₂)1.90 (s, 3H, CH₃)

〔参考例 2〕

オートクレーブ中、上で得られた化合物 65 g (0.20 モル)、トリクロロシラン 35 g (0.25 モル) 及び塩化白金酸の n-ブタノール変性触媒 (白金濃度 2.0 重量%) 0.90 g (9.2 × 10⁻⁵ モル) を混合し、110 °C で 64 時間反応させた (GLC で転化率 92%、選択率 98%)。反応終了後、はじめ常圧蒸留して沸点 93~98 °C の留分 22.0 g (原料のアルケン) を得、次いで減圧蒸留したところ、沸点 66~67 °C / 10 mmHg における留分として下記式の化合物 47.8 g (収率 50%) が得られた。



得られた化合物を元素分析及び GC-MS 分析に供し、また、この化合物の赤外線スペクトル及び ¹H-NMR スペクトルを測定したところ、下記の結果が得られた。

元素分析:

	C	H	Cl	F
計算値* (%)	20.82	1.31	23.04	45.28
実測値 (%)	20.65	1.33	22.95	45.02

* C₆Cl₂F₁₁H₆O₂Si としての計算値GC-MS: m/e 461 (M⁺)

IR スペクトル:

C=C に由来する 1660 cm⁻¹ のピークは消失した。¹H-NMR スペクトル溶媒: CCl₄ 内部標準: TMS δ (ppm): 5.66 (m, 1H,
$$\begin{array}{c} | \\ \text{CH} = \end{array}$$
Solvent: CCl₄ internal standard: TMS δ (ppm): 5.30 to 5.60 (m, 2H, =CH₂)1.90 (s, 3H, CH₃)

(Reference Example 2)

In autoclave, compound 65g (0.20 mole) which is acquired above, trichlorosilane 35g (0.25 mole) and n-butanol degeneration catalyst (platinum concentration 2.0 wt%) 0.90g (9.2 × 10⁻⁵ mole) of chloroplatinic acid is mixed. 64 hours it reacted with 110 °C (With GLC conversion ratio 92% and selectivity 98%). After reaction termination, beginning atmospheric distillation doing, you obtained distillation fraction 22.0g (alkene of starting material) of boiling point 93 to 98 °C, when vacuum distillation it does next, compound 47.8g (yield 50%) of below-mentioned formula acquired as distillation fraction in boiling point 66 to 67 °C / 10 mmHg.

Compound which it acquires was offered to elemental analysis and GC-MS analysis, in addition, when infrared spectrum and ¹H-nmr spectrum of this compound were measured, below-mentioned result acquired.

Elemental analysis:

GC-MS: M/e 461 (M⁺)

IR spectrum:

Peak of 1660 cm⁻¹ which derives in C=C disappeared.¹H-nmr spectrumSolvent: CCl₄ internal standard: TMS δ (ppm): 5.66 (m, 1H,

), 3.80 (m, 2H, CH₂=),

), 3.80 (m, 2H, CH₂=),

2.83 (m, 3H, CH₃)

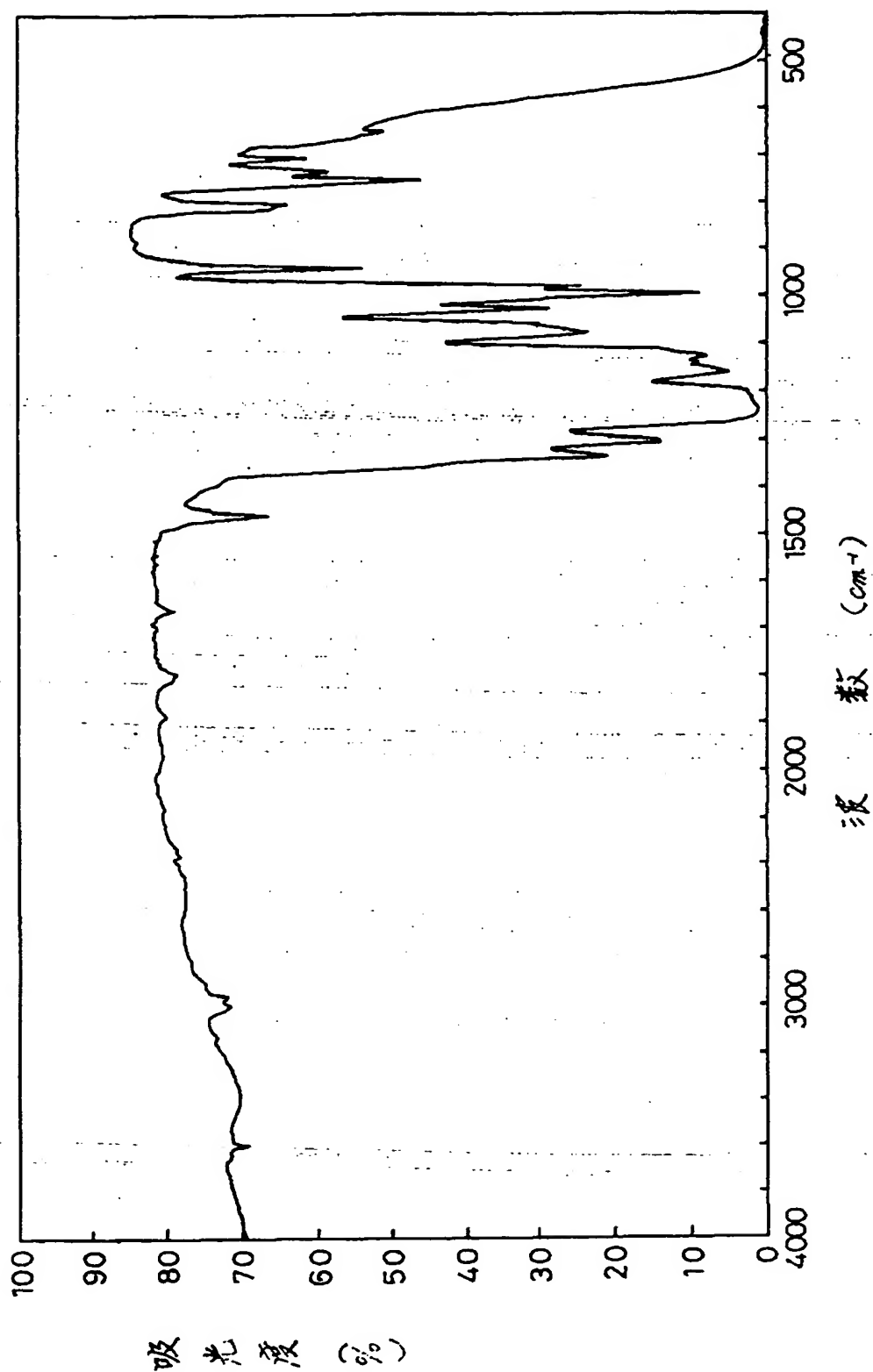
2.83 (m, 3H, CH₃)

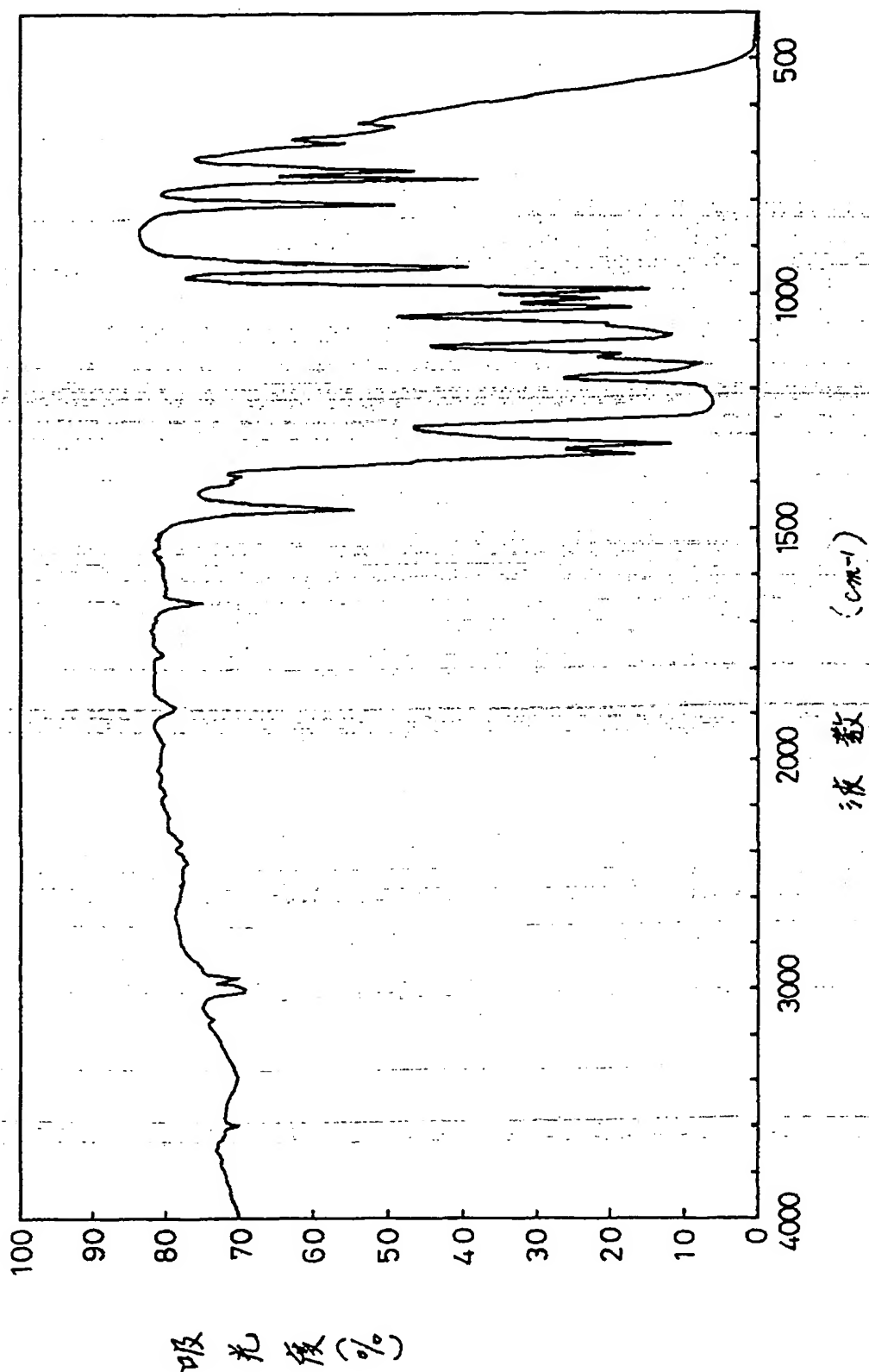
【図面の簡単な説明】 第1図乃至第2図はそれぞれ実施例1～2の目的化合物の赤外線吸収スペクトルである。

[Brief Explanation of the Drawing(s)] Figure 1 to Figure 2 is infrared absorption spectrum of target compound of respective Working Example 1 to 2.

【第1図】

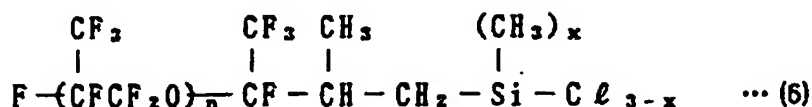
< Figure 1 >





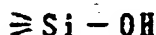
【第2図】

< Figure 2 >



(式中 n は 1 ~ 4、 x は 0 ~ 3 の整数である)

で示される新規含フッ素有機ケイ素化合物が得られること、この新規化合物(6)は、クロロシランの反応性とフルオロカーボンの特性とを兼備し、有機樹脂、シリコンオイルコンパウンド及びシリコンゴム等に配合されるシリカ表面に存在する

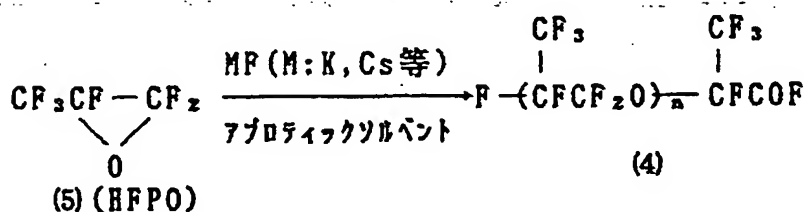


基のシリカ処理剤、種々の半導体デバイスの生産工程におけるレジスト等の密着性向上剤、光学レンズ、眼鏡レンズ、ガラス器具等のガラス表面に撥水撥油性及び防汚性を付与するための表面処理剤としても有効に使用されると共に、他方該化合物から得られるポリシロキサンは低温特性も良好で、耐熱性、撥水撥油性及び防汚性の特性があることを知見し、それ故上記(1)式の化合物は(6)式の化合物の合成中間体としても有効であることを知見し、本発明をなすに至った。

従って、本発明は上記一般式(1)で示される末端イソプロペニル基を有する新規なヘキサフルオロプロペンオキシドリゴエーテル誘導体及びその製造方法を提供する。

ここで、上記(1)式で示されるHFP0オリゴエーテル誘導体の合成スキームは下記の通りである。

①オリゴマー化



②

(As for n in Formula as for 1 to 4 and x it is a integer of 0 to 3.)

Novel fluorine containing organosilicon compound which is shown is acquired, this novel compound (6) combines with the reactivity of chlorosilane, and characteristic of fluorocarbon exists in silica surface which is combined in organic resin, silicone oil compound and silicone rubber etc.

Silica treatment agent of basis, In production step of various semiconductor device, resist or other adhesion improver, optical lens, eyeglass lens, It is used effectively as surface treatment agent in order to grant water and oil repellency and the antisoiling property to glass tool or other glass surface as, polysiloxane which is acquired from other said compound with good, being the characteristic of heat resistance, water and oil repellency and antisoiling property knowledge did also the low temperature property, therefore compound of above-mentioned Formula (1), knowledge did that it is effective as synthetic intermediate of compound of Formula (6) forming the this invention reached point of.

Therefore, this invention offers novel hexafluoropropene oxide oligo ether derivative and its manufacturing method which possess the terminal isopropenyl group which is shown with above-mentioned General Formula (1).

Here, synthesis scheme of HFPO oligo ether derivative which is shown with above-mentioned Formula (1) is below-mentioned sort.

.circle-1. oligomerization

THIS PAGE BLANK (USPTO)